

(19)



Europäisches Patentamt

Euröpan Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 761 618 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

**12.03.1997 Bulletin 1997/11**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C03C 17/36**

(21) Numéro de dépôt: **96401910.3**

(22) Date de dépôt: **06.09.1996**

(84) Etats contractants désignés:

**BE CH DE ES FI FR GB IT LI LU NL SE**

• **Heinz, Bernhard**

**52074 Aachen (DE)**

(30) Priorité: **07.09.1995 DE 19533053**

(74) Mandataire: **Renous Chan, Véronique**

**Saint-Gobain Recherche,**

**39, Quai Lucien Lefranc**

**F-93300 Aubervilliers (FR)**

(71) Demandeur: **SAINT-GOBAIN VITRAGE**

**92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeurs:

• **Huhn, Norbert**

**52134 Herzogenrath (DE)**

(54) **Procédé de fabrication de substrats transparents revêtus d'un empilement de couches minces, à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du rayonnement solaire**

(57) L'invention concerne un procédé de fabrication d'un substrat transparent, notamment en verre ou en matériau plastique, muni d'un empilement de couches comportant au moins une couche métallique à propriétés dans l'infrarouge, notamment bas-émissive du type argent, la couche métallique comportant au moins une sur-couche de protection et de préférence également

au moins une sous-couche de protection. On choisit la nature des matériaux constituant la ou les couches de protection de façon à ce qu'ils soient aptes à fixer l'oxygène et on dépose la ou les couches métalliques à propriétés dans l'infrarouge par pulvérisation dans une atmosphère comprenant au moins un agent oxydant, notamment de l'oxygène.

**EP 0 761 618 A1**

## Description

L'invention concerne un procédé de fabrication de substrats transparents, notamment en verre ou en matériaux plastique, revêtus d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou sur le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde.

L'invention concerne également l'utilisation de tels substrats pour fabriquer des vitrages d'isolation thermique et/ou de protection solaire, ci-après désignés sous le terme de vitrages « fonctionnels ». Ces vitrages peuvent équiper aussi bien les bâtiments que les véhicules, en vue notamment de diminuer l'effort de climatisation et/ou de réduire une surchauffe excessive entraînée par l'importance toujours croissante des surfaces vitrées dans les pièces et habitacles.

Ce type d'empilement de couches minces connu pour conférer à des substrats transparents des propriétés thermiques, tout particulièrement de bas-émissivité, est constitué principalement par une couche métallique, notamment en argent, disposée entre deux revêtements de matériau diélectrique du type oxyde métallique. On le fabrique généralement par une succession de dépôts effectués par une technique utilisant le vide comme la pulvérisation cathodique, éventuellement assistée par champ magnétique. Jusque-là on pouvait aussi prévoir deux couches métalliques très fines de part et d'autre de la couche d'argent, la couche sous-jacente en tant que couche d'accrochage ou de nucléation, et la surcouche en tant que couche de protection ou « sacrificielle » afin d'éviter l'oxydation de l'argent, si la couche d'oxyde qui la surmonte est déposée par pulvérisation réactive en présence d'oxygène.

Si la couche d'argent détermine essentiellement les performances thermiques, anti-solaires et/ou de bas-émissivité du vitrage final, les couches de matériau diélectrique remplissent plusieurs rôles, puisqu'elles agissent tout d'abord sur l'aspect optique du vitrage obtenu de manière interférentielle. Elles protègent en outre la couche d'argent des agressions chimiques et/ou mécaniques.

On demande actuellement de plus en plus que ces vitrages fonctionnels bas-émissifs ou anti-solaires présentent aussi des caractéristiques inhérentes aux substrats eux-mêmes, notamment esthétiques (qu'ils puissent être galbés), mécaniques (qu'ils soient plus résistants), ou de sécurité (qu'ils ne blessent pas en cas de bris). Cela nécessite de faire subir aux substrats verriers des traitements thermiques connus en eux-mêmes du type bombage, recuit, trempe. S'ils sont effectués sur les substrats déjà revêtus de l'empilement, sans précaution ou adaptation des couches minces, ils tendent à dégrader irréversiblement la couche d'argent, à détériorer complètement ses propriétés thermiques.

Une solution a consisté à augmenter de manière très significative les épaisseurs des deux couches fines métalliques, évoquées précédemment, de part et d'autre de la couche d'argent. Suffisamment épaisses, elles peuvent effectivement « faire écran » et protéger la couche d'argent. Si l'on parvient ainsi à conserver pratiquement inchangées les propriétés thermiques de l'empilement, notamment son émissivité, en revanche on en modifie les propriétés optiques : les deux couches métalliques s'oxydant largement « à la place » de la couche d'argent, elles entraînent notamment une forte augmentation de la transmission lumineuse  $T_L$ . On peut ainsi obtenir un vitrage bas-émissif trempé après dépôt de couches présentant une valeur de  $T_L$  supérieure à 80%, alors qu'elle était nettement inférieure à cette valeur avant la trempe. On pourra se reporter notamment à la demande de brevet EP-A-O 506 307 pour la description d'un tel empilement « trempable » avec une couche d'argent disposée entre deux couches d'étain et deux couches de nickel-chrome.

L'invention concerne donc plus particulièrement un procédé de fabrication d'un substrat en verre ou en matière plastique, muni d'au moins une couche que l'on peut traiter thermiquement, dans lequel le substrat est muni d'un empilement de couches par le procédé de pulvérisation cathodique, et qui comporte une ou plusieurs couches métalliques, notamment à base d'argent, et des couches protectrices immédiatement voisines de la ou desdites couches métalliques. Ces couches protectrices consistent en un métal ou un alliage métallique ou un métal oxydé de manière sous-stoéchiométrique ou un composé métallique oxydé de manière sous-stoéchiométrique.

Comme évoqué précédemment, les systèmes à couches avec une ou plusieurs couches métalliques du type argent comme couches fonctionnelles spécifiques ont pour avantage, vis-à-vis d'autres couches ou systèmes à couches, qu'ils ont un aspect colorimétrique relativement neutre en transparence et en réflexion, qu'ils présentent une transmission élevée dans le domaine spectral visible et une réflexion élevée dans le domaine spectral infrarouge. De plus, les couches métalliques, notamment à base d'argent présentent une conductibilité électrique relativement élevée, de sorte que des substrats en verre munis de tels systèmes à couches peuvent être utilisés également en tant que vitrages chauffants.

En outre, les empilements de couches peuvent être disposés sur la surface d'un substrat en verre ou sur toute autre feuille-support transparente, pour être ensuite assemblé en vitrage feuilleté, à l'aide de feuilles d'assemblage thermoplastiques du type polyvinylbutyral (PVB) ou éthylène-vinylacétate (EVA). On a ainsi des structures du type verre/PVB/verre, avec les couches se trouvant soit sur les faces dirigées vers l'extérieur des substrats de verre, soit, préférentiellement, sur leurs faces dirigées vers la feuille de polymère d'assemblage.

Les propriétés de transmission et de réflexion de la couche d'argent dans le domaine spectral visible peuvent ensuite être améliorées par les couches restantes de l'empilement. Du fait de leurs propriétés particulièrement bonnes, les systèmes à couches avec une couche à plusieurs couches d'argent comme couches fonctionnelles spécifiques

sont utilisées dans une large mesure, non seulement dans le domaine du bâtiment mais aussi pour équiper des véhicules.

Non seulement pour l'utilisation dans le domaine du bâtiment, mais aussi pour l'équipement en vitrage de véhicules, les substrats en verre doivent fréquemment subir un traitement thermique à températures relativement élevées, par exemple lorsqu'elles doivent être bombées et/ou lorsqu'on veut modifier thermiquement leur état de contrainte, par un traitement du type recuit ou trempe. Pour ce type de traitement, les substrats en verre doivent être chauffés à température élevée, notamment d'au moins 450°C jusqu'à une température proche de la température de ramollissement du verre, soit une température d'environ 650°C. Lorsque le traitement thermique a lieu sur le substrat de verre une fois revêtu de son empilement de couches, ces couches atteignent également ces températures élevées. Ceci pose des exigences strictes en ce qui concerne l'empilement. Egalement, lorsque les couches sont disposées sur une feuille de polymère du type feuille de polymère thermoplastique d'assemblage, un traitement thermique à températures élevées peut être envisagé, par exemple lors d'un traitement ultérieur des feuilles de polymère une fois assemblées au (x) substrat(s) verrier(s) dans un vitrage feuilleté.

Lors d'un traitement thermique à températures élevées des substrats en verre revêtus, la couche d'argent peut subir des modifications, qui peuvent se traduire par une transmission lumineuse du substrat diminuée ou par un aspect mat tacheté dudit substrat. En outre, la résistance superficielle électrique de la couche d'argent augmente. Ces effets sont connus. On sait également que les modifications observées dans la couche d'argent sont provoquées par l'oxygène qui pénètre dans la couche d'argent aux températures élevées.

Pour éviter ou éliminer l'influence défavorable de l'oxygène lors du traitement thermique, une couche métallique mince est disposée sur la couche d'argent, ou la couche d'argent est placée entre deux couches métalliques minces. Ces couches métalliques, qui sont également désignées sous le terme de « couches métalliques sacrificielles » ou « couches de blocage » ont le rôle de fixer l'oxygène provenant de la couche d'argent. Elles s'oxydent partiellement ou totalement lors du dépôt de la couche d'argent et/ou lors du traitement thermique ultérieur du substrat. L'utilisation de telles couches métalliques est cependant limitée par le fait que la transmission lumineuse est diminuée par l'épaisseur croissante de celles-ci. Comme la transmission lumineuse s'élève par ailleurs suite à l'oxydation de ces couches métalliques, celles-ci ne doivent d'une part pas être trop épaisses pour qu'elles soient transformées lors du traitement thermique le plus complètement possible en couches d'oxyde. Mais d'autre part, ces couches métalliques doivent capter la totalité de l'oxygène. Pour ces raisons, l'épaisseur de la couche de métal sacrificiel doit être ajustée précisément en fonction de la nature de traitement thermique du substrat postérieur au dépôt des couches. Dans la pratique, il est difficile d'ajuster au mieux ces épaisseurs pour conserver l'intégrité de la couche d'argent sans être pénalisé en terme de niveaux de transmission lumineuse.

L'invention a donc pour but d'améliorer le procédé de fabrication de tels vitrages à couches qui permet de concilier deux objectifs : d'une part éviter la dégradation des couches fonctionnelles de l'empilement, notamment à base de métal du type argent lorsqu'elles sont soumises à des traitements thermiques, et d'autre part faire en sorte que les moyens mis en oeuvre pour éviter cette dégradation ne pénalisent pas les performances optiques du substrat après traitement thermique.

L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un substrat transparent, notamment en verre ou en matériau plastique, muni d'un empilement de couches comportant au moins une couche métallique à propriétés dans l'infrarouge, notamment bas-émissive du type argent. Ladite couche comporte au moins une sur-couche de protection, et de préférence également au moins une sous-couche de protection. D'après l'invention, la nature des matériaux constituant la ou les couches de protection est choisie de manière à ce qu'ils soient aptes à fixer l'oxygène, et on dépose la ou les couches métalliques à propriétés dans l'infrarouge par pulvérisation, notamment cathodique et assistée par champ magnétique, dans une atmosphère comprenant au moins un agent oxydant tel que de l'oxygène. L'atmosphère dans laquelle s'effectue le dépôt peut également contenir d'autres gaz habituels pour ce genre de matériaux, notamment des gaz inertes du type argon ou encore de l'azote.

Il a été montré de façon très surprenante, que l'on parvenait à améliorer le comportement de la couche à propriétés dans l'infrarouge du type argent lorsqu'elle est soumise à un traitement thermique postérieur à son dépôt, et ceci en y introduisant dès sa formation de l'oxygène.

Contrairement à toute attente, cette incorporation d'oxygène lors du dépôt lui permet de mieux supporter des températures élevées où le substrat se trouve, notamment, au contact de l'atmosphère ambiante comprenant forcément de l'oxygène.

La raison de l'effet positif de ce dépôt en présence d'oxygène reste inexpliquée. Une hypothèse est que l'oxyde d'argent formé lors du dépôt de la couche d'argent, si l'on prend l'exemple d'une couche métallique à base d'argent, se dissocie à la température du traitement thermique ultérieur du substrat porteur de l'empilement, les atomes d'oxygène ainsi « libérés » migrant vers la ou les couches de protection voisines et venant les oxyder, les transformant alors en couche(s) de composés métalliques non absorbants.

Lorsque l'on suit les tentatives d'explication données dans le document européen EP-0 281 894 B1 pour expliquer l'altération de la couche d'argent et l'influence favorable des couches métalliques voisines oxydées, l'altération de la

couche d'argent s'appuierait sur une formation d'agglomérats d'argent, qui est défavorable en ce qu'elle conduit, suite à la dilatation thermique différente du substrat en verre et de la couche d'argent, à des états de mise sous contraintes de compression dans la couche d'argent. La formation d'agglomérats s'en trouve accélérée. L'oxydation des couches métalliques voisines est liée à une augmentation de volume, qui induit à nouveau des contraintes de traction dans la couche d'argent, qui s'opposent aux tensions de compression souhaitées. Si l'on accepte un tel mécanisme, alors l'effet favorable observé dans l'invention pourrait être expliqué par le fait que, par la migration des atomes d'oxygène de la couche d'argent, il se forme des vides dans la couche, vides qui conduisent à une autre formation de tensions de compression dans la couche d'argent et, ainsi, à une diminution de la formation de ces agglomérats tendant à dégrader la couche.

Avantageusement, pour obtenir un effet maximal de protection, on prévoit de munir la couche métallique à propriétés dans l'infrarouge, ou pour chacune d'entre-elles s'il y en a plusieurs, d'une sous-couche de protection et d'une sur-couche de protection.

On entend au sens de l'invention par sous-couche et sur-couche des couches à proximité immédiate de la couche métallique et de préférence qui lui soient contiguës.

De préférence, ces couches de protection sont des métaux ou composés métalliques à haute affinité avec l'oxygène. Il s'agit notamment de métal ou d'alliage métallique, ou de la forme oxydée de façon sous-stoéchiométrique du métal ou de l'alliage. Il peut aussi s'agir d'autres composés métalliques, par exemple des nitrures ou oxynitrures, dans la mesure où ceux-ci ne sont pas non plus stoéchiométriquement oxydés et sont donc encore capables de fixer l'oxygène.

Il peut ainsi s'agir, avantageusement, de métaux ou de composés métalliques constitués à partir d'un au moins des métaux suivants : Ti, Al, W, Ta, Zr, Hf, Ce, V, Ni, Cr, Zn, Nb, sous forme métal, d'alliage métallique, de nitrures, oxydes ou oxynitrures de ces derniers à condition qu'ils ne soient pas oxydés ou que partiellement oxydés, en sous-stoéchiométrie d'oxygène.

Selon l'invention, l'atmosphère utilisée pour déposer la ou les couches métalliques à propriétés dans l'infrarouge contient de préférence au moins 5% en volume d'oxygène, notamment de 10 à 90% et de préférence de 20 à 70% en volume d'oxygène.

Avantageusement, on prévoit que les couches de protection aient une épaisseur géométrique comprise entre 1 et 20 nm, notamment entre 1 et 8 nm, de préférence entre 2 et 4 nm.

La couche métallique fonctionnelle est avantageusement en argent. Son épaisseur peut être choisie entre 7 et 13 nanomètres, notamment entre 9 et 12 nanomètres, quand on veut des vitrages à basse émissivité et haute transmission lumineuse (notamment au moins une  $T_L$  de 70 à 80%), particulièrement dans des pays plutôt froids. Quand on veut des vitrages à fonction anti-solaire, réfléchissants, destinés plutôt à équiper des bâtiments dans des pays chauds, la couche d'argent peut être choisie plus épaisse, par exemple de environ 12 nm jusqu'à 20 à 25 nm (ce qui a évidemment pour conséquence d'avoir des vitrages à transmission lumineuse plus faible, notamment inférieure à 60%).

Par ailleurs, comme il est connu de ce type d'empilement, on prévoit avantageusement de disposer la ou les couches à propriétés dans l'infrarouge munies de leur(s) couche(s) de protection entre deux revêtements de matériau diélectrique du type oxyde ou nitrure.

L'empilement peut comprendre en tant que couche(s) fonctionnelle(s) soit une seule couche d'argent, soit deux couches d'argent. Pour plus de détails sur ces empilements globalement de structure diélectrique/argent/diélectrique ou diélectrique/argent/diélectrique/argent/diélectrique (faisant abstraction des couches de protection) auxquels peut s'appliquer le procédé selon l'invention, on peut avantageusement se reporter, notamment, aux brevets EP-611 213, EP-638 528, EP-678 484 et EP-718 250.

Selon l'invention, on dépose de préférence l'ensemble des couches de l'empilement par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique.

Les couches métalliques du type argent déposées grâce au procédé selon l'invention étant aptes à subir sans altération de hautes températures, on peut alors faire subir au substrat porteur de l'empilement, une fois les couches déposées, tout traitement thermique du type bombage, trempe ou recuit.

L'invention s'applique avantageusement à la fabrication de vitrages bas-émissifs, anti-solaires ou chauffants, notamment sous la forme de vitrages monolithiques, vitrages multiples du type double-vitrage, ou vitrage feuilleté, aussi bien en tant que vitrages pour le bâtiment que pour équiper des véhicules.

L'invention permet ainsi de fabriquer des vitrages de ce type qui sont « bombables » et/ou « trempables ».

Dans ce qui suit, le procédé suivant l'invention et l'amélioration qui en résulte sont illustrés à l'aide d'un exemple de réalisation non limitatif et d'un exemple comparatif.

## EXEMPLE DE REALISATION

Dans un dispositif classique de dépôt par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique, on prépare les empilements de couches suivants avec les épaisseurs de couches données :

|   |     |       |
|---|-----|-------|
| Verre flotté (silico-sodo-calcique clair) | (1) | 4 mm  |
| SnO <sub>2</sub>                          | (2) | 40 nm |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>            | (3) | 12 nm |
| Nb  | (4) | 2 nm  |
| Ag  | (5) | 10 nm |
| Nb  | (6) | 4 nm  |
| SnO <sub>2</sub>                          | (7) | 40 nm |

Les couches d'oxyde (2, 3, 7) sont chaque fois déposées dans un mélange gazeux de travail constitué de 40% en volume d'argon et de 60% en volume d'oxygène et à une pression totale de  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mbar. Le dépôt des couches de protection métalliques (4, 6) de Nb se fait dans une atmosphère d'argon pur à une pression de  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar, alors que la couche d'argent (5) est déposée dans une atmosphère gazeuse de travail constituée de 37,5% en volume d'argon et de 62,5% en volume d'oxygène et à une pression totale de  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mbar.

Le substrat en verre avec cet empilement présente selon l'illuminant D<sub>65</sub> une transmission T<sub>L</sub> de 54% et une résistance carré superficielle R de 5 ohms par unité de surface quadratique évaluée par la mesure dite « des quatre points ».

Ce substrat en verre revêtu est chauffé à l'air à une température de 660°C, maintenu à cette température pour une période de 5 minutes, et ensuite refroidi à température ambiante dans de l'air au repos. La transmission et la résistance superficielle sont à nouveau mesurées. La transmission T<sub>L</sub> est augmentée à 84% suite à l'oxydation des couches de Nb. La résistance superficielle reste inchangée à 5 ohms par unité de surface quadratique.

La couche ne présente pas de défauts optiques.

#### EXEMPLE COMPARATIF

Dans le même dispositif classique de dépôt par pulvérisation, on prépare le même système à couches que dans l'exemple de réalisation, sur le même verre flotté et avec les mêmes épaisseurs de couches. La seule différence lors de la préparation consiste en ce que la couche d'argent est déposée à la même pression du gaz de travail, de manière classique, dans une atmosphère d'argon pur.

Le substrat en verre ainsi revêtu, présente une transmission T<sub>L</sub> de 45% et une résistance carré superficielle de 5 ohms par unité de surface quadratique.

Le substrat en verre ainsi revêtu subit alors le même traitement thermique, exactement dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple de réalisation. Après refroidissement à température ambiante, le substrat en verre revêtu présente une transmission T<sub>L</sub> de 56%. La résistance superficielle de la couche est si élevée qu'elle ne peut plus être mesurée. La couche montre des défauts et des troubles optiques à éclaircissement normal à la lumière du jour et a des points de corrosion rouges.

En conclusion, la présence d'oxygène lors du dépôt de la couche d'argent empêche son altération lors de traitements thermiques postérieurs à plus de 500°C, ce qui va à l'encontre de ce que l'on préconisait jusqu'alors dans ce type d'empilement. Bien sûr, l'invention s'applique également à d'autres empilements utilisant une ou plusieurs couches d'argent, ayant recours notamment à d'autres types de diélectrique pour les couches 2, 3 et 7, par exemple des empilements utilisant des matériaux diélectriques du type Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, des séquences du type Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZnO ou SnO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, des nitrures du type Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ...

#### Revendications

1. Procédé de fabrication d'un substrat transparent, notamment en verre ou en matériau plastique, muni d'un empilement de couches comportant au moins une couche métallique à propriétés dans l'infrarouge, notamment bas-émissive du type argent, la couche métallique comportant au moins une sur-couche de protection et de préférence également au moins une sous-couche de protection, **caractérisé en ce qu'on** choisit la nature des matériaux constituant la ou les couches de protection de façon à ce qu'ils soient aptes à fixer l'oxygène **et en ce qu'on** dépose la ou les couches métalliques à propriétés dans l'infrarouge par pulvérisation dans une atmosphère comprenant au moins un agent oxydant, notamment de l'oxygène.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** chacune des couches métalliques à propriétés dans

l'infrarouge est munie d'une sur-couche de protection et d'une sous-couche de protection.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** les couches de protection sont en métal, en alliage métallique, en métal ou en alliage métallique oxydé de façon sous-stoéchiométrique ou en composés métalliques du type nitrures non oxydés ou oxydés de façon sous-stoéchiométrique.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les couches de protection sont des métaux ou composés métalliques à affinité élevée pour l'oxygène.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les couches de protection sont à base d'au moins un des métaux appartenant au groupe du Ti, Al, W, Ta, Zr, Hf, Ce, V, Ni, Cr, Zn, Nb, sous forme de métal, d'alliage métallique, de nitrures ou sous forme de l'un de ces matériaux oxydés de façon sous-stoéchiométrique.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'atmosphère lors du dépôt par pulvérisation de la ou des couches métalliques à propriétés dans l'infrarouge contient au moins 5% en volume d'oxygène, notamment de 10 à 90% et de préférence de 20 à 70% en volume d'oxygène.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la ou les couches de protection ont une épaisseur géométrique comprise entre 1 et 20 nm, notamment entre 1 et 8 nm, de préférence entre 2 et 4 nm.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche métallique à propriétés dans l'infrarouge a une épaisseur comprise entre 7 et 13 nm, notamment entre 9 et 12 nm pour lui conférer des propriétés de bas-émissivité.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la couche métallique à propriétés dans l'infrarouge a une épaisseur de 12 à 25 nm, pour lui conférer des propriétés anti-solaires.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la ou les couches métalliques munies de leur(s) couche(s) de protection sont disposées entre deux revêtements de matériau diélectrique du type oxyde ou nitrure.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement de couches comprend une ou deux couches d'argent.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'ensemble des couches est déposé par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** traite thermiquement le substrat une fois les couches déposées, traitement thermique du type bombage, trempe ou recuit.
14. Application du procédé selon l'une des revendications précédentes à la fabrication de vitrages bas-émissifs, anti-solaires, chauffants, notamment sous forme de vitrages monolithiques, de vitrages multiples type double-vitrages ou de vitrages feuilletés.
15. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 13 à la fabrication de vitrages bas-émissifs, anti-solaires ou chauffants qui soient bombables/trempables.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 96 40 1910

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |   |   |   |
|---|---|---|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes   | Revendication concernée   | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)       |
| X   | DE-A-35 43 178 (LEYBOLD HERAEUS GMBH) 11 Juin 1987<br>* page 3, ligne 39 - ligne 47; exemples *<br>* page 4, ligne 5 - ligne 23 * | 1-15  | C03C17/36                                 |
| A   | GB-A-2 186 001 (PILKINGTON BROTHERS PLC) 5 Août 1987<br>* page 1, ligne 48 - ligne 65; exemples *                                 | 1-15  |   |
| A   | EP-A-0 224 704 (FLACHGLAS AG) 10 Juin 1987<br>* colonne 8, ligne 15 - ligne 37; revendications; figure 1 *                        | 1-5   |   |
| D,X   | EP-A-0 611 213 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 17 Août 1994<br>* le document en entier *                                     | 1-15  |   |
|   |   |   | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) |
|   |   |   | C03C                                      |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications  |   |   |   |
| Lieu de la recherche<br>LA HAYE   |   | Date d'achèvement de la recherche<br>21 Novembre 1996   | Examineur<br>Reedijk, A                   |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES   |   | I : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |   |   |   |

EPO FORM 1503 (1.12.1994)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



19) European Patent Office

11) EP 0 761 618 A1

## 12) EUROPEAN PATENT APPLICATION

43) Date of publication: 3/12/1997 Bulletin 11/1997 51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C 03C 17/36

21) Registration Number: 96401910.3

22) Registration Date: 9/6/1996

84) Designated Contracting Countries:  
BE CH DE ES FI FR GB IT LI LU NL SE

30) Priority: 9/7/1995 DE 19533053

71) Applicant: SAINT-GOBAIN VITRAGE  
92400 Courbevoie (FR)

72) Inventors:  
• Huhn, Norbert  
52134 Herzogenrath (DE)

• Heinz, Bernhard  
52074 Aachen (DE)

74) Representative:  
Renous Chan, Véronique  
Saint-Gobain Recherche  
39, quai Lucien Lefranc  
F-93300 Aubervilliers (FR)

54) Manufacturing process for transparent substrates coated with a stack of thin layers with properties for infrared reflection and/or in the field of solar rays

57) The invention involves a manufacturing process for a transparent substrate, namely of glass or plastic material, equipped with a stack of layers containing at least one silver metallic layer with infrared properties, namely low emissivity, with the metallic layer containing a protective outer layer and preferably also with a protective underlayer.

The nature of the materials making up the protective layer(s) are selected to be capable of trapping the oxygen and we apply the metallic layer(s) with infrared properties through sputtering in an atmosphere containing at least one oxidizing agent, namely oxygen.

EP 0 761 618 A1

## D scription

The invention involves a manufacturing process for transparent substrates, namely made of glass or plastic materials, coated with a stack of thin layers containing at least one metallic layer that is capable of acting on solar rays and/or infrared rays with large wavelengths.

The invention also involves the use of such substrates to manufacture solar protective and heat-insulating glasses, hereinafter referred to as "functional" glasses. These glasses can be used in buildings as well as vehicles, primarily in the goal of reducing the effort required for climate control and/or to decrease excessive overheating caused by the ever-growing amount of glass surfaces in rooms and vehicle windows and roofs.

This known type of stacking of thin layers to give transparent substrates thermal properties, particularly that of low emissivity, is primarily made up of a metallic layer, namely of silver, placed between two coats of metallic oxide type dielectric materials. We generally manufacture it through a series of coatings performed by a technique using a vacuum for the cathode sputtering, possibly assisted by a magnetic field. To date, one could also use two very thin metallic layers around the silver layer, with the adjacent underlayer serving as an attachment or nucleation layer, and the overlayer serving as a "sacrificial" or protective layer to avoid oxidation of the silver, if the oxide layer above it is applied through reactive pulverization in the presence of oxygen.

While the silver layer essentially determines the thermal, anti-solar, and/or low emissivity performance of the final glass, the layers of dielectric material play several roles since they first affect the optical aspect of the glass through interference. They protect the silver layer from chemical and/or mechanical attack.

These low emissive or anti-solar functional glasses are more and more frequently also being required to have inherent characteristics for the substrates themselves, namely esthetic characteristics (so that they can be curved), mechanical characteristics (so that they will be more resistant), or safety characteristics (in order not to cause injury if they should break). This requires submitting the glass substrates themselves to known thermal treatments such as bending, annealing, and quenching. If they are performed on substrates in the stack that have already been coated, without precaution or adaptation of the thin layers, they tend to irreversibly break down the silver layer and cause its thermal properties to deteriorate completely.

One solution is to significantly increase the thickness of the two thin metallic layers mentioned above, on either side of the silver layer. When these layers are sufficiently thick, they can effectively "screen" and protect the silver layer. While we are thereby able to maintain the virtually unchanged thermal properties of the stack, namely its emissivity, conversely we modify the optical properties: The two metallic layers are largely oxidized "instead of" the silver

layer and they namely cause a significant increase of the light transmission  $T_L$ . We can thereby obtain a low-emissive glass, quenched after application of the layers, presenting a  $T_L$  value that is greater than 80%, though it is significantly less than this value prior to quenching. We specifically refer to Patent Application EP-A-O 506 307 for the description of such a "quenachable" stack with a silver layer placed between two tin layers and two nickel-chrome layers.

The invention in question therefore more specifically involves a process for manufacturing a substrate of glass or plastic material, equipped with at least one layer that can be thermally treated, in which the substrate is equipped with a stack of layers through the cathode sputtering process, and which contains one or more metallic layers, namely made of silver, and protective layers that are immediately adjacent to said metallic layer(s). These protective layers contain a metal or a metallic alloy or a metal that has been sub-stoichiometrically oxidized or a metallic component that has been sub-stoichiometrically oxidized.

As previously described, the systems of layers with one or more silver type metallic layers as specific functional layers are advantageous compared to other layers or systems of layers because they have a relatively neutral colorimetric appearance in transparency and in reflection, they have a high transmission in the visible spectrum, and a high reflection in the infrared spectrum. Moreover, the metallic layers, namely those made of silver, present a relatively high electrical conductivity, such that the glass substrates equipped with such systems of layers can also be used as heating glasses.

Additionally, the stacks of layers can be applied to the surface of a substrate made of glass or any other transparent support sheet, to then be assembled in a compound glass, using polyvinylbutyral (PVB) or ethylene-vinylacetate (EVA) thermoplastic assembly sheets. We thereby obtain glass/PVB/glass type structures, with the layers positioned either on the outward-facing sides of the glass substrates or, preferably, on the sides facing the polymer sheet of the assembly.

The properties of transmission and reflection of the silver layer in the visible spectrum can then be improved by the remaining layers of the stack. Because their properties are particularly good, the systems of layers with one or more silver layers as specific functional layers are widely used, not only in buildings, but also to outfit automotive vehicles.

Not only for use in buildings, but also for glasses in automotive vehicles, the glass substrates must frequently undergo thermal treatment at relatively high temperatures, for example when they must be bent and/or when their constraint limits need to be thermally modified by a treatment such as annealing or quenched. For this type of treatment, the glass substrates must be heated to a high temperature, namely from at least 450° C to a temperature near that at which the glass begins to soften, or a temperature of approximately 650° C. When the thermal treatment takes place on the glass substrate after it has been coated with its stack of layers, these layers also reach these high temperatures. This creates strict requirements for the stack. Also, when layers are placed on a thermoplastic assembly sheet type of polymer sheet, thermal treatment at high temperatures can be used, for example during a later treatment of the polymer

sheets once they have been assembled with the glass substrate(s) in a compound glass.

During thermal treatment at high temperatures for the coated glass substrates, the silver layer may undergo modifications that may mean a reduced light transmission of the substrate or a stained appearance of said substrate. Moreover, the superficial electric resistance of the silver layer increases. These effects are known. We also know that the modifications noted in the silver layer are caused by the oxygen that penetrates the silver layer at high temperatures.

To avoid or eliminate the unfavorable influence of the oxygen during thermal treatment, a thin metallic layer is placed on the silver layer, or the silver layer is placed between two thin metallic layers. These metallic layers, which are also referred to as "sacrificial metallic layers" or "blocking layers" play the role of trapping the oxygen coming from the silver layer. They partially or completely oxidize during the application of the silver layer and/or during the subsequent thermal treatment of the substrate. Using such metallic layers is, however, limited by the fact that light transmission is decreased by the increased thickness of these layers. Since light transmission is increased after oxidation of these metallic layers, they must not be too thick in order to be transformed as completely as possible into oxide layers during the thermal treatment. These metallic layers must also capture all of the oxygen. For these reasons, the thickness of the sacrificial metal layer must be precisely adjusted as a function of the type of thermal treatment of the substrate following the application of the layers. In practice it is difficult to best adjust these thicknesses to maintain the integrity of the silver layer without being penalized in terms of levels of light transmission.

The invention is therefore intended to improve the process for manufacturing such layered glasses that reconcile two objectives: Avoiding the deterioration of the functional layers in the stack, namely those that are silver-based, when they are subjected to thermal treatments, and also so that the means implemented to avoid this deterioration do not penalize the optical performance of the substrate after thermal treatment.

The purpose of the invention is a process for manufacturing a transparent substrate, namely made of glass or plastic materials, equipped with a stack of layers containing at least one silver type metallic layer with infrared properties, namely low emissivity. Said layer contains at least one protective overlayer and also preferably at least one protective underlayer. According to the invention, the type of materials making up the protective layer(s) is selected such that they are capable of trapping the oxygen and we apply the metallic layers with infrared properties through sputtering, namely cathode sputtering and sputtering assisted by a magnetic field, in an atmosphere containing at least one oxidizing agent such as oxygen. The atmosphere in which the application takes place can also contain other usual gasses for this type of material, namely inert gasses such as argon or nitrogen.

It has been shown quite surprisingly that we are able to improve the behavior of the silver layer with infrared properties when it is subjected to thermal treatment following its application, by introducing oxygen upon its formation.

Unlike all other attempts, this incorporation of oxygen during application allows higher temperatures to be better tolerated, namely where the substrate is in contact with an ambient atmosphere necessarily containing oxygen.

The reason for the positive effect of this application in the presence of oxygen remains unexplained. One hypothesis is that the silver oxide formed during application of the silver layer, if we take the example of a silver-based metallic layer, is disassociated at the temperature of the subsequent thermal treatment of the substrate bearing the stack, with the oxygen atoms that are thereby "released" migrating toward the neighboring protective layer(s) and coming to oxidize them, thereby transforming them into layers of nonabsorbent metallic components.

When we follow the attempts at explanation of the data in the European document EP-0 291 994 B1 to explain the modification of the silver layer and the favorable influence of the oxidized neighboring metallic layers, the modification of the silver layer is based on a formation of silver agglomerates, which is unfavorable in that it leads to conditions of compressive constraints in the silver layer after different thermal dilatation of the glass substrate and the silver layer. The formation of agglomerates is thereby accelerated. The oxidation of the neighboring metallic layers is linked to an increase in volume, which again causes traction constraints in the silver layer, which are opposed to the desired compression tensions. If we accept such a mechanism, then the observed favorable effect could be explained by the fact that, through migration of the oxygen atoms of the silver layer, vacuums are formed in the layer, vacuums that lead to another formation of compression tensions in the silver layer and, thereby, to a decrease in the formation of these agglomerates that tend to break down the layer.

Advantageously, in order to obtain maximum protection, we recommend equipping the metallic layer that has the infrared properties, or for each metallic layer if there are several, with a protective underlayer and a protective overlayer.

With regard to the invention, the terms "underlayer" and "overlayer" refer to the layers in the immediate proximity of the metallic layer and preferably to those that are adjacent to the metallic layer.

Preferably, these protective layers are metals or metallic compounds with a high affinity for oxygen. These may be metals or metallic alloys, or the form of the metals or alloys that has been sub-stoichiometrically oxidized. This may also refer to other metallic compounds, for example nitrides or oxynitrides, which have not been stoichiometrically oxidized and are therefore not capable of trapping the oxygen.

These may also be, advantageously, metals or metallic compounds made of at least one of the following metals: Ti, Al, W, Ta, Zr, Hf, Ce, V, Ni, Cr, Zn, and Nb, in the form of a metal, metallic alloy, nitride, oxide, or oxynitride thereof, providing that they are not partially or completely oxidized through oxygen sub-stoichiometry.

According to the invention, the atmosphere used to apply the metallic layer(s) with infrared properties preferably contains at least 5% oxygen in

volume, namely from 10 to 90%, and preferably from 20 to 70% oxygen in volume.

Advantageously, we use protective layers with a geometric thickness between 1 and 20 nm, namely between 1 and 8 nm, and preferably between 2 and 4 nm.

The functional metallic layer is advantageously made of silver. Its thickness can be selected from between 7 and 13 nanometers, namely between 9 and 12 nanometers, when glasses with low-emissivity and high light transmission (namely at least a  $T_L$  of 70 to 80%) is desired, especially in rather cold countries. For reflective anti-solar glasses intended for buildings in warm climates, the silver layer can be thicker, for example from approximately 12 nm to 20 or 25 nm (which clearly entails a weaker light transmission, namely less than 60%).

As it is known with this type of stack, we advantageously apply the layer(s) with infrared properties equipped with their protective layer(s) between two coatings of dielectric material such as oxide or nitride.

As a functional layer or layers, the stack may contain either a single silver layer or two silver layers. For more information on these stacks with an overall structure of dielectric/silver/dielectric or dielectric/silver/dielectric/silver/dielectric, (abstracting the protective layers) to which the process according to the invention may be applied, we can advantageously refer to patents EP-611 213, EP-638 528, EP-678 484, and EP-719 250.

According to the invention, we preferably apply all of the layers of the stack through cathode sputtering assisted by a magnetic field. Since the silver type metallic layers applied through the process according to the invention are capable of undergoing high temperatures without modification, we can therefore subject the substrate bearing the stack to all thermal treatments such as bending, annealing and quenching once the layers have been applied.

The invention advantageously applies to the manufacturing of low-emissive, anti-solar, or heating glasses, namely in the form of monolithic glasses, double-type multiple glazings, or compound glass, as glasses for buildings as well as for automotive vehicles.

The invention thereby allows for the manufacturing of glasses of this type that are "bendable" and/or "quenchable".

In the following, the process according to the invention and resulting improvement are illustrated using a non-exhaustive Example for Realization and a Comparative Example.

### **EXAMPLE FOR REALIZATION**

In a traditional application device through cathode sputtering assisted by a magnetic field, we prepare the following stacks of layers with the given layer thicknesses:

|  |     |      |
|--|-----|------|
| Float Glass (clear silico-sodo-calcic) | (1) | 4 mm |
|--|-----|------|

|                                |     |       |
|--------------------------------|-----|-------|
| SnO <sub>2</sub>               | (2) | 40 nm |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | (3) | 12 nm |
| Nb                             | (4) | 2 nm  |
| Ag                             | (5) | 10 nm |
| Nb                             | (6) | 4 nm  |
| SnO <sub>2</sub>               | (7) | 40 nm |

Each time the oxide layers (2, 3, 7) are applied in a working gaseous mixture made of 40% argon in volume and 60% oxygen in volume, and at a total pressure of  $3.5 \cdot 10^{-3}$  mbar. The application of the protective metallic layers (4, 6) of Nb is done in an atmosphere of pure argon at a pressure of  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar, whereas the silver layer (5) is applied in a working gaseous atmosphere made of 37.5% argon in volume and 62.5% oxygen in volume and a total pressure of  $3.5 \cdot 10^{-3}$  mbar.

The glass substrate with this stack presents, according to D<sub>65</sub> illuminant, a  $T_L$  transmission of 54% and a superficial square resistance R of 5 ohms per unit of quadratic surface evaluated by measuring the "four points".

This coated glass substrate is air heated to a temperature of 660° C, held at this temperature for a period of 5 minutes, and then cooled to an ambient temperature in calm air. Transmission and superficial resistance are again measured. The  $T_L$  transmission is increased to 84% following oxidation of the Nb layers. The superficial resistance remains unchanged at 5 ohms per unit of quadratic surface.

The layer does not present any optical defects.

### **COMPARATIVE EXAMPLE**

In the same traditional example of application through sputtering, we prepare the same system of layers as in the Example for Realization, on the same float glass and with the same thicknesses for the layers. The only difference during the preparation is that the silver layer is applied at the same pressure as the working gas, in a traditional manner, in an atmosphere of pure argon.

The glass substrate thusly coated presents a  $T_L$  transmission of 45% and a superficial squared resistance of 5 ohms per unit of quadratic surface.

The glass substrate thusly coated then undergoes the same thermal treatment, in exactly the same conditions as those described in the Example for Realization. After cooling to ambient temperature, the coated glass substrate presents a  $T_L$  transmission of 56%. The superficial resistance of the layer is so elevated that it cannot be measured. The layer shows optical blurring and defects in normal day lighting and has red spots of corrosion.

In conclusion, the presence of oxygen during application of the silver layer hinders its modification during subsequent thermal treatments at more than 500° C, which counters recommendations to date in this type of stack. Of course, the invention also applies to other stacks using one or more silver layers, with recourse namely to other types of dielectrics for layers 2, 3, and 7, for example

stacks using type Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ZnO dielectric materials, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZnO or SnO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sequences, Si<sub>3</sub>Na, etc.

## Claims

1. Process for manufacturing a transparent substrate, namely made of glass or plastic materials, equipped with a stack of layers containing at least one silver type metallic layer with infrared properties, namely low emissivity, with the metallic layer containing at least one protective overlayer and preferably also at least one protective underlayer, **characterized in that** the type of materials making up the protective layer(s) is selected such that they are capable of trapping the oxygen and in that the metallic layer(s) with infrared properties are applied through sputtering in an atmosphere containing at least one oxidizing agent, namely oxygen.
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** each of the metallic layers with infrared properties is equipped with a protective overlayer and a protective underlayer.
3. Process according to Claim 1 or Claim 2, **characterized in that** the protective layers are made of metal, metallic alloy, or metal or metallic alloy that has been sub-stoichiometrically oxidized or nitride type metallic compounds that are non-oxidized or that have been sub-stoichiometrically oxidized.
4. Process according to one of the preceding Claims, **characterized in that** the protective layers are metals or metallic compounds with a high affinity for oxygen.
5. Process according to one of the preceding claims, **characterized in that** the protective layers are made of at least one of the metals belong to the group of Ti, Al, W, Ta, Zr, Hf, Ce, V, Ni, Cr, Zn, or Nb in the form of a metal, metal alloy, or nitride, or in the form of one of these materials that has been sub-stoichiometrically oxidized.
6. Process according to one of the preceding Claims, **characterized in that** the atmosphere during application through sputtering of the metallic layer(s) with infrared properties contains at least 5% oxygen in volume, namely 10 to 90% and preferably 20 to 70% oxygen in volume.
7. Process according to one of the preceding Claims, **characterized in that** the protective layer(s) have a geometric thickness between 1 and 20 nm, namely between 1 and 8 nm, preferably between 2 and 4 nm.



8. Process according to one of the preceding Claims, ***characterized in that*** the metallic layer with infrared properties has a thickness between 7 and 13 nm, namely between 9 and 12 nm to give it properties of low emissivity.
9. Process according to one of Claims 1 to 7, ***characterized in that*** the metallic layer with infrared properties has a thickness of 12 to 25 nm, to give it anti-solar properties.
10. Process according to one of the preceding Claims, ***characterized in that*** the metallic layer(s) equipped with the protective layer(s) are applied between two coats of oxide or nitride type dielectric material.
11. Process according to one of the preceding Claims, ***characterized in that*** the stack of layers contains one or two silver layers.
12. Process according to one of the preceding Claims, ***characterized in that*** the group of layers is applied through cathode sputtering assisted by a magnetic field.
13. Process according to one of the previous Claims, ***characterized in that*** the substrate is thermally treated once the layers have been applied (bending, annealing, or quenching type thermal treatment).
14. Application of the process according to one of the preceding Claims to the manufacturing of low-emissive, anti-solar, or heating glasses, namely in the form of monolithic glasses, double-type multiple glazings, or compound glass.
15. Application of the process according to one of the Claims 1 to 13 to the manufacturing of low-emissive, anti-solar, or heating glasses that are bendable/quenchable.

EP 0 761 618 A1

European  
Patent  
Office**EUROPEAN RESEARCH REPORT**

Application Number

EP 96 40 1910

| <b>DOCUMENTS CONSIDERED PERTINENT</b>                       |  |                   |  |
|---|--|-------------------|--|
| Category  | Citing of document with reference to pertinent parts, as needed.   | Claim in Question | Category of Application (Int. Cl.6)  |
| X   | DE-A-35 43 178 (LEYBOLD HERAEUS GMBH)<br>June 11, 1987<br>* Page 3, line 39 – line 47;<br>Examples<br>* Page 4, line 5 – line 23 * | 1-15              | C03C17/36  |
| A   | GB-A-2 186 001 (PILKINGTON BROTHERS PLC)<br>August 5, 1987<br>* Page 1, line 45 – line 65;<br>Examples                             | 1-15              |  |
| A   | EP-A-0 224 704 (FLACHGLAS AG) June 10, 1987<br>* Column 8, line 15 – line 37;<br>Claims; Figure 1 *                                | 1-5               |  |
| D, X  | EP-A-0 611 213 (SAINT-GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) August 17, 1994<br>* the entire document                                       | 1-15              |  |
|   |  |                   | TECHNICAL RESEARCH FIELDS (Int. Cl.6)  |
|   |  |                   | C03C   |
| The present research report was established for all claims. |  |                   |  |
| Place of Research<br>LA HAYE                                | Date of Completion of the Research<br>November 21, 1996  |                   | Examiner<br>Reedijk, A.  |
| CATEGORY OF DOCUMENTS CITED                                 |  | T:<br>E:          | Basic theory or principle for the invention<br>Previous patent document, but published on or after the |

|    |  |    |   |
|----|--|----|---|
| X: | Particularly pertinent alone   | D: | filing date                                       |
| Y: | Particularly pertinent in conjunction with another document of the same category | L: | Cited in the application                          |
| A: | Technological background   |    | Cited for other reasons                           |
| O: | Non-written revelation of information  |    |   |
| P: | Document insert  | &: | Member of the same family, corresponding document |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**